

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 7 月 7 日 (07.07.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/141978 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01G 53/00 (2006.01) *C01B 3/06* (2006.01)
C01B 3/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/089625
- (22) 国际申请日: 2021 年 4 月 25 日 (25.04.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202011627267.5 2020 年 12 月 31 日 (31.12.2020) CN
- (71) 申请人: 华中科技大学(HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。
- (72) 发明人: 许婷婷(XU, Tingting); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。

王训(WANG, Xun); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。肖波(XIAO, Bo); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。蒋聪(JIANG, Cong); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。

(74) 代理人: 华中科技大学专利中心(HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PATENT AGENCY CENTER); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号华中科技大学东一楼 340 室, Hubei 430074 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) **Title:** NICKEL-DOPED BROWNMILLERITE-TYPE OXYGEN CARRIER, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种镍掺杂钙铁石型氧载体及其制备方法和应用

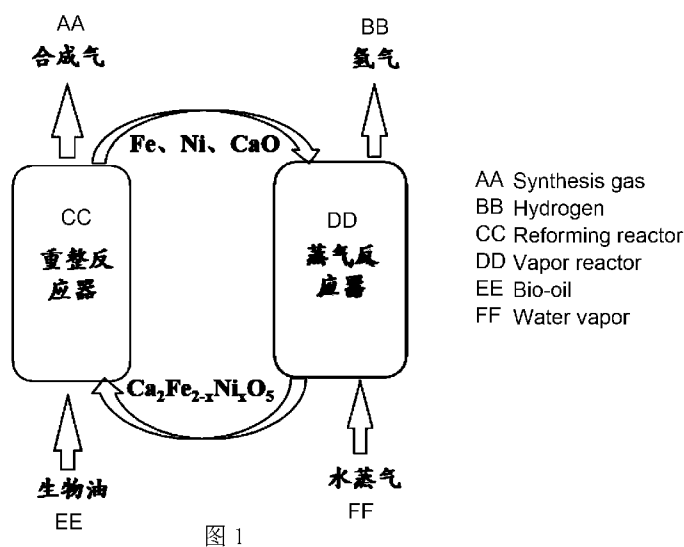


图 1

(57) **Abstract:** The present invention belongs to the technical field of chemical looping combustion oxygen carriers, and particularly relates to a nickel-doped brownmillerite-type oxygen carrier, a preparation method therefor and application thereof. The preparation method comprises: dissolving a calcium salt, a nickel salt, an iron salt and an organic acid in water and then uniformly mixing same to obtain a precursor, drying the precursor, and then calcining the precursor at 900-1200 ° C for 10 h, so as to obtain a nickel-doped brownmillerite-type oxygen carrier. Compared with the existing chemical looping techniques, the method of co-preparation of hydrogen and synthesis gas by means of the nickel-doped brownmillerite-type oxygen carrier overcomes the application defects of bio-oil in chemical looping technology, and can promote the high-value utilization of bio-oil to obtain richer energy products; and the present invention is more economical, has stronger practicability, and wider application prospects.



WO 2022/141978 A1



LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明属于化学链燃烧氧载体技术领域, 具体涉及一种镍掺杂钙铁石型氧载体及其制备方法和应用。本发明制备方法包括将钙盐、镍盐、铁盐和有机酸加水溶解后混合均匀获得前驱体, 将前驱体干燥后, 在900-1200℃煅烧10h, 即可获得镍掺杂钙铁石型氧载体。本发明的镍掺杂钙铁石型氧载体共制备氢与合成气方法与现有的化学链技术相比, 克服了生物油在化学链技术中应用缺陷, 能够促进生物油更加高值化利用, 得到更丰富的能源产品; 经济性更好, 实用性更强, 具有更广阔的应用前景。

一种镍掺杂钙铁石型氧载体及其制备方法和应用

【技术领域】

本发明属于化学链燃烧氧载体技术领域，具体涉及一种镍掺杂钙铁石型氧载体及其制备方法和应用。

【背景技术】

氢是一种能量密度高的理想清洁能源，发展氢能经济能够减少温室气体和细颗粒物的排放。全球各国家地区纷纷将氢能源视为未来新能源的战略发展方向，积极构建氢能低碳社会。我国是世界最大的制氢国，工业氢气产量领跑全球，煤制氢是我国主要的制氢技术之一。但煤制氢技术存在设备结构复杂、运转周期相对低、脱硫投资高、配套装置多、碳排放严重、制氢成本过高等缺点。因此，开发新型的制氢技术对我国发展氢能经济具有重大意义。

近年来，基于化学链燃烧技术原理，研究人员开发了一系列制氢技术，如化学链重整、化学链制氢技术。化学链重整技术是利用氧载体 ($M_{ex}O_y$) 中的晶格氧将燃料部分氧化，通过控制氧载体与燃料的比例来调控 H_2 和 CO 的比例。化学链重整目标产物是合成气，但仍需要进一步转换、分离才能获得高浓度氢气。而在化学链制氢技术中，晶格氧与燃料完全燃烧产生 CO_2 和 H_2O ，还原后氧载体在水蒸汽反应器中与水反应制取 H_2 ，最终通过冷凝即可制备高纯氢，同时还能捕捕获 CO_2 。

将化学链重整以及化学链制氢技术相结合，可在一个流程中实现了高浓度氢气与合成气的共制备，也即是化学链共制氢与合成气工艺。该工艺综合了化学链重整以及化学链制氢技术的诸多优点，极大的提高了能源利用效率，并能得到较为纯净的合成气与高浓度氢气（纯度达 98% 以上），极具发展潜力。

选择合适的氧载体对于实现上述化学链共制氢与合成气极其关键。研究表明钙铁石 ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) 氧载体可在不需要空气反应器的条件下实现氢与合成气的共制备, 但是, 钙钛矿氧载体该工艺中面临诸如 Fe_3C 形成、碳沉积、释氧能力弱、易烧结等问题, 需要对其进行优化改进, 而镍掺杂钙铁石型氧载体成为重要的改进路线。

CN101802495A 公开了使用固体氧载体来燃烧碳质燃料的方法和设备, 具体公开了将颗粒状氧气选择性吸着剂引入到该燃烧设备的吸附反应器中, 来在该吸附反应器中形成第一颗粒床, 进而通过氧气选择性吸着剂燃烧燃料, 该技术方案氧气选择性吸着剂包含钙铁石氧化物, 并且用促进所述材料的氧气吸附性能的物质进行改性, 促进剂物质选自 Cu、Ag、Fe、Ni、Rh、Pt 或者这些的混合物。虽然该技术方案公开了一种镍掺杂钙铁石型氧载体, 但并没有给出其制备方法, 也没有给出其在化学链燃烧领域的应用。

综上所述, 现有技术仍缺乏能够使用于化学链燃烧的镍掺杂钙铁石型氧载体的制备方法。

【发明内容】

针对现有技术的以上缺陷, 本发明了提供了一种镍掺杂钙铁石型氧载体的制备方法, 通过将 Ni 掺杂进入到 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 中, 借助氧化镍的 C-H 解耦能力, 以及 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 在制氢方面的独特优势, 将化学链重整制合成气技术与化学链制氢技术耦合, 实现在一个流程内同时获取高品质的合成气以及纯净的氢气, 由此解决 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 氧载体活性低、碳转化效率低、稳定性差等问题。本发明详细技术方案如下所述。

为实现上述目的, 按照本发明的一个方面, 提供了一种镍掺杂钙铁石型氧载体的制备方法, 将钙盐、镍盐、铁盐和有机酸加水溶解后混合均匀获得前驱体, 将前驱体干燥后, 在 900-1200℃煅烧 10h, 即可获得镍掺杂钙铁石型氧载体。

作为优选, 所述镍盐的物质的量 Mol_{Ni} 、所述铁盐物质的量 Mol_{Fe} 与所述

钙盐的物质的量 Mol_{Ca} ，满足下列关系式： $(\text{Mol}_{\text{Ni}} + \text{Mol}_{\text{Fe}}) : \text{Mol}_{\text{Ca}} = 1:1$ ， $\text{Mol}_{\text{Ni}} : \text{Mol}_{\text{Fe}} = (1-2) : (1-0.5)$ 。

作为优选，所述有机酸的物质的量 Mol_{acid} ，满足下列关系式： $(\text{Mol}_{\text{Ni}} + \text{Mol}_{\text{Fe}} + \text{Mol}_{\text{Ca}}) : \text{Mol}_{\text{acid}} = 1 : (2-4)$ 。

作为优选，所述钙盐为硝酸钙、氯化钙和磷酸二氢钙中的一种，所述镍盐为硝酸镍、氯化镍和磷酸二氢镍中的一种，所述铁盐为硝酸铁、氯化铁和磷酸二氢铁中的一种，所述有机酸为柠檬酸、酒石酸和苹果酸中的一种。

作为优选，所述混合均匀是将钙盐、镍盐、铁盐和有机酸的混合物在油浴加热环境下进行搅拌，油浴温度为 $80-100^{\circ}\text{C}$ ，搅拌时间为 $6-10\text{h}$ ，所述干燥是在 $100-120^{\circ}\text{C}$ ，干燥 $12-24\text{h}$ 。

按照本发明的另一个方面，提供了一种镍掺杂钙铁石型氧载体，根据前面所述的制备方法制备而成。

按照本发明的另一个方面，提供了一种镍掺杂钙铁石型氧载体的应用，所述应用为基于化学链技术耦合制高纯氢与合成气的应用，所述合成气为一氧化碳和氢气的混合气体，所述高纯氢指的是纯度为 96% 以上的氢气。

作为优选，包括以下步骤：

(1) 将镍掺杂钙铁石型氧载体与生物油混合，获得还原态氧载体和合成气；

(2) 还原态氧载体与水蒸气反应，获得氢气，还原态氧载体再生为镍掺杂钙铁石型氧载体。

作为优选，所述步骤 (1) 在重整反应器中进行，所述步骤 (2) 在蒸汽反应器中进行，所述重整反应器和所述蒸汽反应器均采用流化床反应器。

作为优选，所述步骤 (1) 中还加入了水蒸气，所述水蒸气与生物油中炭的摩尔比 (S/C) 为 $0.1-0.5$ ，所述步骤 (1) 和步骤 (2) 的反应温度为 $800-1000^{\circ}\text{C}$ 。

本发明的有益效果有：

(1) 本发明制备出的镍掺杂钙铁石型氧载体, Ni 掺杂引起的晶格畸变, 使得钙铁石掺杂后产生了相变, 有助于促进晶格氧的释放, 增加晶格氧的释放速率, 改善钙铁石氧化还原活性较低的特点, 提高碳转化率以及水蒸气氧化阶段的产氢能力。

(2) 本发明镍掺杂钙铁石型氧载体具有活性高, 目标产物选择性强, 制氢能力突出等优势, 实现了生物油化学链氢与合成气的共制备; 通过工艺参数的优化, 可高效率将生物油重整为高品质合成气, 碳转化率可达 97.20%; 在蒸汽氧化阶段氢气的纯度也可高达 98%, 完全满足工业化应用要求。

(3) 本发明的镍掺杂钙铁石型氧载体共制备氢与合成气方法与现有的化学链技术相比, 克服了生物油在化学链技术中应用缺陷, 能够促进生物油更加高值化利用, 得到更丰富的能源产品; 经济性更好, 实用性更强, 具有更广阔的应用前景。

【附图说明】

图 1 是应用本发明镍掺杂钙铁石型氧载体共制备氢与合成气示意图。

图 2 是对比实施例 1 制备的氧载体的 XRD 测试图。

图 3 是实施例 1 制备的氧载体的 XRD 测试图。

图 4 是实施例 2 制备的氧载体的 XRD 测试图。

图 5 是实施例 3 制备的氧载体的 XRD 测试图。

图 6 是实施例 4 制备的氧载体的 XRD 测试图。

【具体实施方式】

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白, 以下结合附图及实施例, 对本发明进行进一步详细说明。应当理解, 此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明, 并不用于限定本发明。此外, 下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可

以相互组合。

实施例

实施例 1

一种镍掺杂钙铁石型氧载体, 通过以下方法制备而成:

称取 0.20mol 的硝酸钙 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.175mol 的硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 0.025mol 硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 1.20 mol 的柠檬酸置于烧杯中, 向烧杯中加入 1000 ml 去离子水, 将烧杯转移至 95° C 油浴锅中加热搅拌 8h 获得前驱体。将前驱体在 105°C 的恒温干燥箱内, 干燥 12h, 然后放入马弗炉内, 在 1000°C 下煅烧 10h, 即可获得镍掺杂钙铁石型氧载体, 记为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_5$ 氧载体。

实施例 2

一种镍掺杂钙铁石型氧载体, 通过以下方法制备而成:

称取 0.20mol 的硝酸钙 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.150mol 的硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 0.050mol 硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 1.20mol 的柠檬酸置于烧杯中, 向烧杯中加入 1000 ml 去离子水, 将烧杯转移至 95° C 油浴锅中加热搅拌 8h 获得前驱体。将前驱体在 105°C 的恒温干燥箱内, 干燥 12h, 然后放入马弗炉内, 在 1000°C 下煅烧 10h, 即可获得镍掺杂钙铁石型氧载体, 记为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_5$ 氧载体。

实施例 3

一种镍掺杂钙铁石型氧载体, 通过以下方法制备而成:

称取 0.2mol 的硝酸钙 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.125mol 的硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 0.075mol 硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 1.20mol 的柠檬酸置于烧杯中, 向烧杯中加入 1000 ml 去离子水, 将烧杯转移至 95° C 油浴锅中加热搅拌 8h 获得前驱体。将前驱体在 105°C 的恒温干燥箱内, 干燥 12h, 然后放入马弗炉内, 在 1000°C 下煅烧 10h, 即可获得镍掺杂钙铁石型氧载体, 记为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_5$ 氧载体。

实施例 4

一种镍掺杂钙铁石型氧载体, 通过以下方法制备而成:

称取 0.20mol 的硝酸钙 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.100mol 的硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 0.100mol

硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 1.20mol 的柠檬酸置于烧杯中, 向烧杯中加入 1000 ml 去离子水, 将烧杯转移至 95°C 油浴锅中加热搅拌 8h 获得前驱体。将前驱体在 105°C 的恒温干燥箱内, 干燥 12h, 然后放入马弗炉内, 在 1000°C 下煅烧 10h, 即可获得镍掺杂钙铁石型氧载体, 记为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.00}\text{Ni}_{1.00}\text{O}_5$ 氧载体。

对比实施例 1

称取 0.20mol 的硝酸钙 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.20mol 的硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 1.20mol 的柠檬酸置于烧杯中, 向烧杯中加入 1000 ml 去离子水, 将烧杯转移至 95°C 油浴锅中加热搅拌 8h 获得前驱体。将前驱体在 105°C 的恒温干燥箱内, 干燥 12h, 将所得凝胶放入马弗炉内, 1000°C 下煅烧 10h, 即可获得钙铁石型氧载体, 记为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 氧载体。

测试实施例

XRD 测试。将实施例 1-4 和对比实施例 1 制备的氧载体进行 XRD 测试, 测试结果如图 2-6 所示。其中, 图 2 是对比实施例 1 制备的氧载体的 XRD 测试图。图 3 是实施例 1 制备的氧载体的 XRD 测试图。图 4 是实施例 2 制备的氧载体的 XRD 测试图。图 5 是实施例 3 制备的氧载体的 XRD 测试图。图 6 是实施例 4 制备的氧载体的 XRD 测试图。

从图 2 可以看出, 未掺杂的氧载体主要由 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 构成, 采用 Ni 掺杂后, 由图 3-6 可以看出, Ni 掺杂的氧载体主要由 NiO 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 构成。

应用实施例

应用本发明镍掺杂钙铁石型氧载体共制备氢与合成气示意图, 如图 1 所示。

1. 第一组应用实施例。将氧载体在固定床管式反应器中, 先后通入生物油模拟物甲苯制备合成气, 然后通过水蒸汽制备氢气, 具体如下所述。

应用实施例 1.1

(1) 将 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_5$ 氧载体放置于流化床反应器, 在空气氛围下升温

至 900℃，然后再用氮气吹扫反应器，排净管内空气。

(2) 注入甲苯制取合成气，利用在线气体分析仪测定产气中组分含量，待在线气体分析仪中各气体组分浓度降至 0.5% 以下视为反应结束。合成气纯度为产气中 CO 与 H₂ 浓度之和。

(3) 通入水蒸气制取高浓度氢气，利用在线气体分析仪测定氢气浓度，待在线气体分析仪中各气体组分浓度降至 0.5% 以下视为反应结束。氢气纯度为产气中氢气浓度。

应用实施例 1.2

本应用实施例与应用实施例 1.1 不同之处在于，氧载体不同，氧载体为 Ca₂Fe_{1.50}Ni_{0.50}O₅。

应用实施例 1.3

本应用实施例与应用实施例 1.1 不同之处在于，氧载体不同，氧载体为 Ca₂Fe_{1.25}Ni_{0.75}O₅。

应用实施例 1.4

本应用实施例与应用实施例 1.1 不同之处在于，氧载体不同，氧载体为 Ca₂Fe_{1.00}Ni_{1.00}O₅。

应用实施例 1.5

本应用实施例与应用实施例 1.1 不同之处在于，氧载体不同，氧载体为 Ca₂Fe₂O₅。

2. 第二组应用实施例

本应用实施例与第一组实施例不同之处在于，反应温度不同，具体为以 Ca₂Fe_{1.50}Ni_{0.50}O₅ 为氧载体，在不同的反应温度下反应，具体如下所述。

应用实施例 2.1 反应温度为 800℃。

应用实施例 2.2 反应温度为 850℃。

应用实施例 2.3 反应温度为 950℃。

应用实施例 2.4 反应温度为 1000℃。

3. 第三组应用实施例。本应用实施例与第一组应用实施例的区别在于，以 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_5$ 为氧载体，在步骤（2）中通入了水蒸气，具体如下所述。

应用实施例 3.1 水蒸气与甲苯中碳的摩尔比(S/C)为 0.14。

应用实施例 3.2 水蒸气与甲苯中碳的摩尔比(S/C)为 0.28。

应用实施例 3.3 水蒸气与甲苯中碳的摩尔比(S/C)为 0.42。

应用实施例 3.4 水蒸气与甲苯中碳的摩尔比(S/C)为 0.56。

测试反应结束后的氢气和合成气产率，汇总后如表 1、表 2、表 3 所示。

其中，表 1 是第一组应用实施例测试结果表，表 2 是第二组应用实施例测试结果表，表 3 是第三组应用实施例测试结果表。

表 1 第一组应用实施例测试结果表

序号	氧载体	燃料碳转化率 (%)	气体产率 (Nm^3/kg)	合成气纯度 (%)	氢气产率 Nm^3/kg	氢气纯度 (%)
应用实施例 1.1	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_5$	78.21	1.06	66.88	2.13	82.41
应用实施例 1.2	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_5$	75.03	0.76	53.24	2.06	85.64
应用实施例 1.3	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_5$	71.46	0.62	44.50	1.99	82.45
应用实施例 1.4	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.00}\text{Ni}_{1.00}\text{O}_5$	70.18	0.56	50.70	1.58	87.27
应用实施例 1.5	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	72.45	1.16	76.36	1.79	84.09

表 2 第二组应用实施例测试结果表

序号	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	燃料碳转化率 (%)	气体产率 (Nm^3/kg)	合成气纯度 (%)	氢气产率 Nm^3/kg	氢气纯度 (%)
应用实施例 2.1	800	68.21	0.45	76.83	2.63	71.51
应用实施例 2.2	850	70.21	0.54	63.27	2.36	78.65
应用实施例 2.3	950	84.18	0.77	51.60	1.88	88.17
应用实施例 2.4	1000	89.45	0.78	47.36	1.86	93.29

表 3 第二组应用实施例测试结果表

序号	水 碳 比 (S/C)	燃料碳转 化率 (%)	气 体 产 率 (Nm ³ /kg)	合 成 气 纯 度 (%)	氢 气 产 率 Nm ³ /kg	氢 气 纯 度 (%)
应用实施例 3.1	0.14	80.21	1.04	63.27	2.36	78.65
应用实施例 3.2	0.28	97.20	1.46	74.16	2.18	98.04
应用实施例 3.3	0.42	99.18	1.67	81.60	1.78	98.27
应用实施例 3.4	0.56	99.95	1.78	83.36	1.46	99.19

结果与讨论

从表 1 可以看出, Ni 的掺杂量越多, 燃料的碳转化率越低, 重整阶段气体产率越低。Ca₂Fe₂O₅ 掺杂 Ni 后合成气纯度降低, 这是由于掺杂后 Ni 后提高了 Ca₂Fe₂O₅ 中晶格氧的活性, 导致产气中更多的还原性气体与晶格氧反应, 从而降低了合成气纯度。但是, 掺杂较少量的 Ni 时, 可以显著改善氢气产率, 总体上来说, 掺杂 Ni 对氢气纯度的影响不大, 综合分析认为, Ca₂Fe_{1.50}Ni_{0.50}O₅ 的综合性能较好, 但是在应用实施例中, 存在碳转化率低、合成气纯度低、氢气纯度低等缺点。

从表 2 可以看出, 升高温度有利于提高燃料的转化率、气体产率, 氢气纯度。这是由于升高温度有利于甲苯的重整, 同时也增强了氧载体的反应活性, 还原性气体更容易与晶格氧发生完全氧化反应, 产生了较多的 CO₂, 导致合成气纯度较低。随着温度的升高, 氢气产率降低、氢气纯度升高, 这主要是由于重整阶段碳转化率升高, 因此在水蒸气反应器中积碳含量降低, 因此氢气产率降低但纯度升高。综合分析认为, 温度为 900℃ 时制备比较有利于氢气的制备。

从表 3 可以看出, 适当增加水蒸气量可以显著的改善燃料碳转化率、提高气体产率、提高合成气纯度, 这是由于水蒸气的加热促进了碳与水蒸气的反应及有机物的重整反应, 产生更多的 CO 和 H₂。同时, 在重整反应器中加入水蒸气对于氢气产率的影响较大, 氢气产率随着水蒸气的加入而递

减。在水碳比为 0.28 时效果最佳，过多的水蒸气会抑制氧载体在重整反应器中的还原，从而导致氢气产率的降低，水蒸气量较少则会导致重整反应器中碳转化率较低，未反应的碳在水蒸气反应器中与水反应虽然提高了氢气产率，但是氢气纯度较低。

总的来说，在反应温度为 900℃，水碳比为 0.28 时， $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_5$ 氧载体在化学链耦合制氢与合成气中的效果较好，氢气纯度达 98%以上，满足工业应用要求，同时还能制备合成气。

本领域的技术人员容易理解，以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求

1. 一种镍掺杂钙铁石型氧载体的制备方法，其特征在于，将钙盐、镍盐、铁盐和有机酸加水溶解后混合均匀获得前驱体，将前驱体干燥后，在 900–1200℃煅烧 10h，即可获得镍掺杂钙铁石型氧载体。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述镍盐的物质的量 Mol_{Ni} 、所述铁盐物质的量 Mol_{Fe} 与所述钙盐的物质的量 Mol_{Ca} ，满足下列关系式： $(\text{Mol}_{\text{Ni}} + \text{Mol}_{\text{Fe}}) : \text{Mol}_{\text{Ca}} = 1:1$ ， $\text{Mol}_{\text{Ni}} : \text{Mol}_{\text{Fe}} = (1-2) : (1-0.5)$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，所述有机酸的物质的量 Mol_{acid} ，满足下列关系式： $(\text{Mol}_{\text{Ni}} + \text{Mol}_{\text{Fe}} + \text{Mol}_{\text{Ca}}) : \text{Mol}_{\text{acid}} = 1 : (2-4)$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述钙盐为硝酸钙、氯化钙和磷酸二氢钙中的一种，所述镍盐为硝酸镍、氯化镍和磷酸二氢镍中的一种，所述铁盐为硝酸铁、氯化铁和磷酸二氢铁中的一种，所述有机酸为柠檬酸、酒石酸和苹果酸中的一种。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述混合均匀是将钙盐、镍盐、铁盐和有机酸的混合物在油浴加热环境下进行搅拌，油浴温度为 80–100℃，搅拌时间为 6–10h，所述干燥是在 100–120℃，干燥 12–24h。

6. 一种镍掺杂钙铁石型氧载体，其特征在于，根据权利要求 1–5 任一所述所述的制备方法制备而成。

7. 根据权利要求 6 所述的镍掺杂钙铁石型氧载体的应用，其特征在于，所述应用为基于化学链技术耦合制高纯氢与合成气的应用，所述合成气为一氧化碳和氢气的混合气体，所述高纯氢指的是纯度为 96% 以上的氢气。

8. 根据权利要求 7 所述的镍掺杂钙铁石型氧载体的应用，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将镍掺杂钙铁石型氧载体与生物油混合，获得还原态氧载体和合成气；

(2) 还原态氧载体与水蒸气反应，获得氢气，还原态氧载体再生为镍掺杂钙铁石型氧载体。

9. 根据权利要求8所述的镍掺杂钙铁石型氧载体的应用，其特征在于，所述步骤(1)在重整反应器中进行，所述步骤(2)在蒸汽反应器中进行，所述重整反应器和所述蒸汽反应器均采用流化床反应器。

10. 根据权利要求8或9所述的镍掺杂钙铁石型氧载体的应用，其特征在于，所述步骤(1)中还加入了水蒸气，所述水蒸气与生物油中炭的摩尔比为0.1-0.5，所述步骤(1)和步骤(2)的反应温度为800-1000℃。

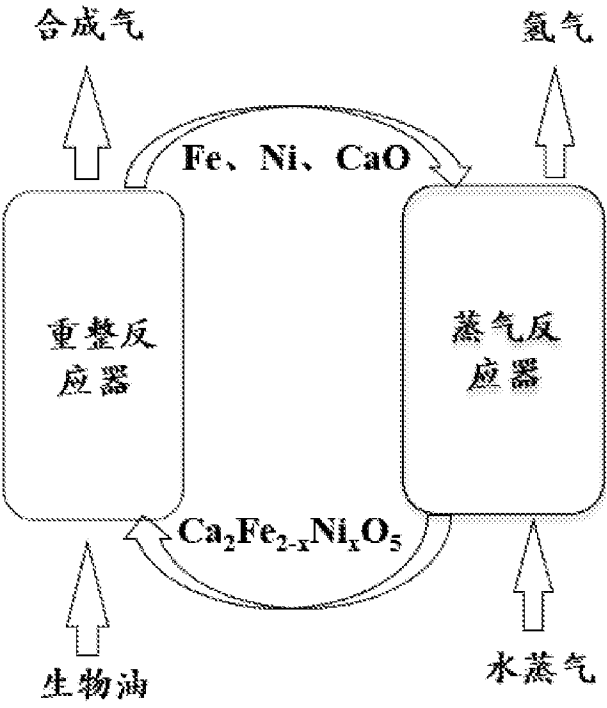


图 1

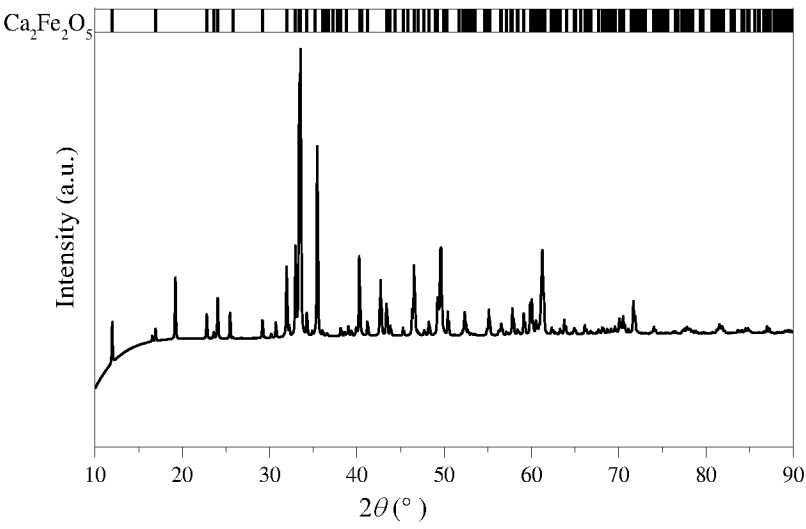


图 2

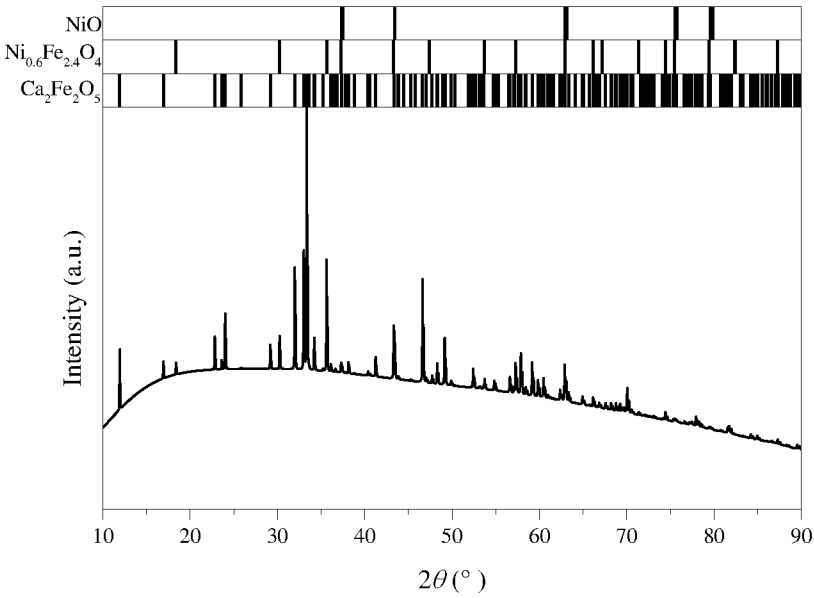


图 3

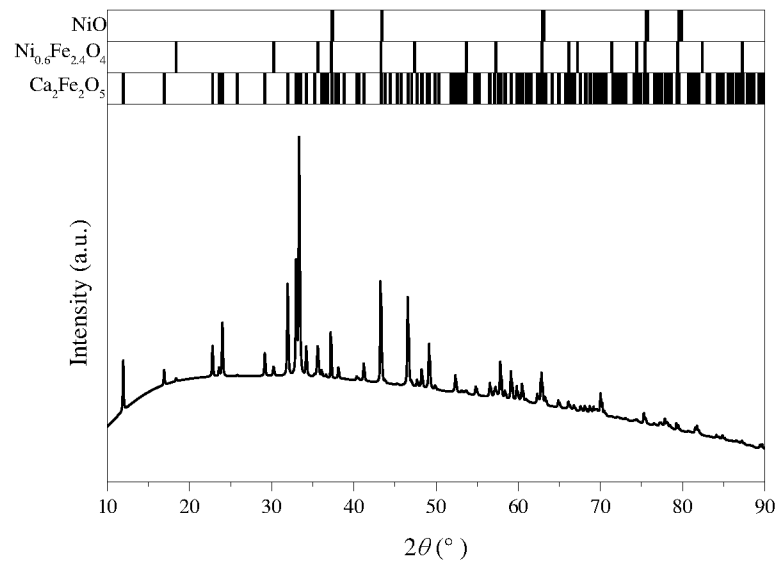


图 4

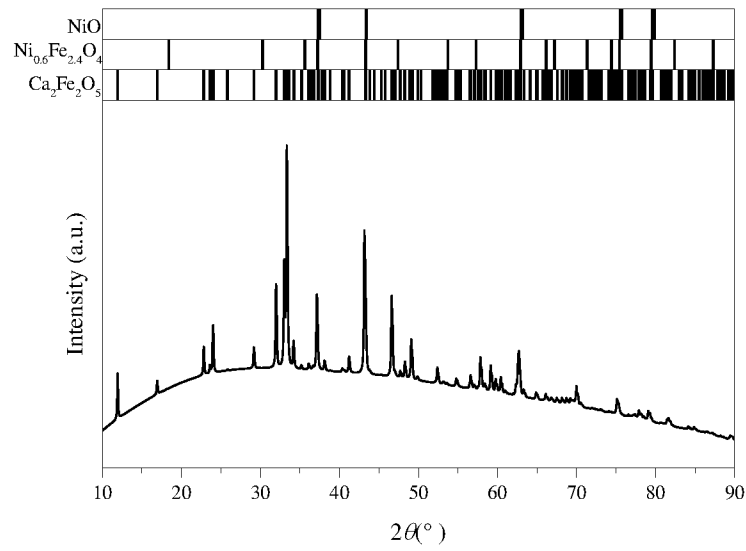


图 5

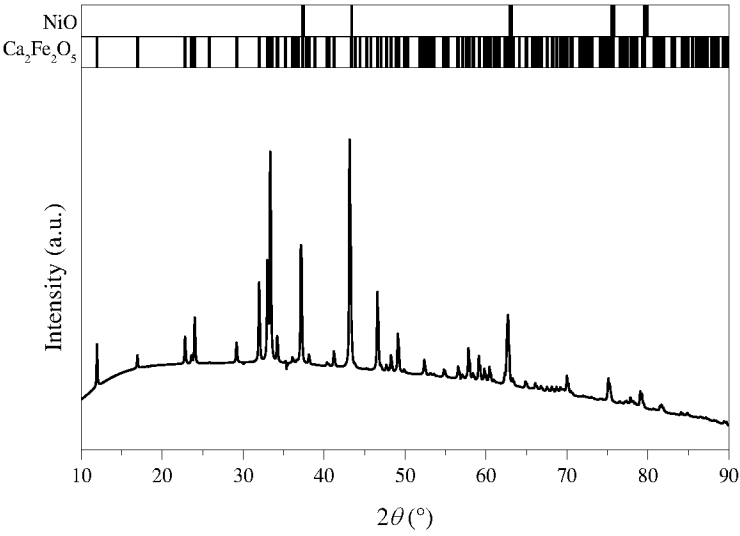


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/089625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 53/00(2006.01)i; C01B 3/02(2006.01)i; C01B 3/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G 53/-, C01B 3/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, WEB OF SCIENCE: 氧载体, 钙铁石, 镍, 化学链, Ca₂Fe₂O₅, oxygen carrier, perovskite, nickel, chemical looping, chemical chain**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Davood Hosseini et al. "Reversible Exsolution of Dopant Improve the Performance of Ca ₂ Fe ₂ O ₅ for Chemical Looping Hydrogen Production" <i>ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES</i> , Vol. 11, 30 April 2019 (2019-04-30), pp. 18276-18284	1-10
A	CN 111266113 A (NORTHWEST UNIVERSITY) 12 June 2020 (2020-06-12) entire document	1-10
A	CN 102441396 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 09 May 2012 (2012-05-09) entire document	1-10
A	CN 110683511 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 14 January 2020 (2020-01-14) entire document	1-10
A	CN 107857301 A (SOUTHEAST UNIVERSITY) 30 March 2018 (2018-03-30) entire document	1-10
A	WO 2019003079 A1 (RIGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE) 03 January 2019 (2019-01-03) entire document	1-10
A	EP 3101718 A1 (NAT UNIV CORP HOKKAIDO UNIV) 07 December 2016 (2016-12-07) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 2021

Date of mailing of the international search report

23 September 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/089625

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111266113	A	12 June 2020	None			
CN	102441396	A	09 May 2012	CN	102441396	B	09 December 2015
CN	110683511	A	14 January 2020	CN	110683511	B	22 December 2020
CN	107857301	A	30 March 2018	None			
WO	2019003079	A1	03 January 2019	LV	15381	B	20 October 2019
				LV	15381	A	20 January 2019
EP	3101718	A1	07 December 2016	JP	WO2015115592	A1	23 March 2017
				EP	3101718	B1	28 November 2018
				ES	2710074	T3	22 April 2019
				US	2016344037	A1	24 November 2016
				WO	2015115592	A1	06 August 2015
				US	10693145	B2	23 June 2020
				JP	6436444	B2	12 December 2018
				EP	3101718	A4	26 July 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/089625

A. 主题的分类

C01G 53/00(2006.01)i; C01B 3/02(2006.01)i; C01B 3/06(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01G 53/-, C01B 3/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, WEB OF SCIENCE:氧载体, 钙铁石, 镍, 化学链, Ca₂Fe₂O₅, oxygen carrier, perovskite, nickel, chemical looping, chemical chain

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	Davood Hosseini等. "Reversible Exsolution of Dopant Improve the Performance of Ca ₂ Fe ₂ O ₅ for Chemical Looping Hydrogen Production" ACS Appl. Mater. Interfaces, 第11卷, 2019年 4月 30日 (2019 - 04 - 30), 第18276-18284页	1-10
A	CN 111266113 A (西北大学) 2020年 6月 12日 (2020 - 06 - 12) 全文	1-10
A	CN 102441396 A (中国石油化工股份有限公司等) 2012年 5月 9日 (2012 - 05 - 09) 全文	1-10
A	CN 110683511 A (中南大学) 2020年 1月 14日 (2020 - 01 - 14) 全文	1-10
A	CN 107857301 A (东南大学) 2018年 3月 30日 (2018 - 03 - 30) 全文	1-10
A	WO 2019003079 A1 (RIGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE) 2019年 1月 3日 (2019 - 01 - 03) 全文	1-10
A	EP 3101718 A1 (NAT UNIV CORP HOKKAIDO UNIV) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年 9月 16日

国际检索报告邮寄日期

2021年 9月 23日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

李应会

电话号码 86-10-62084694

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/089625

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	111266113	A	2020年 6月 12日	无			
CN	102441396	A	2012年 5月 9日	CN	102441396	B	2015年 12月 9日
CN	110683511	A	2020年 1月 14日	CN	110683511	B	2020年 12月 22日
CN	107857301	A	2018年 3月 30日	无			
WO	2019003079	A1	2019年 1月 3日	LV	15381	B	2019年 10月 20日
				LV	15381	A	2019年 1月 20日
EP	3101718	A1	2016年 12月 7日	JP	W02015115592	A1	2017年 3月 23日
				EP	3101718	B1	2018年 11月 28日
				ES	2710074	T3	2019年 4月 22日
				US	2016344037	A1	2016年 11月 24日
				WO	2015115592	A1	2015年 8月 6日
				US	10693145	B2	2020年 6月 23日
				JP	6436444	B2	2018年 12月 12日
				EP	3101718	A4	2017年 7月 26日